

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 431 351 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Datum des Neudrucks: 10.12.91

(21) Anmeldenummer: 90121577.2

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **B01D 53/34, B01D 53/36,  
B01D 53/02**

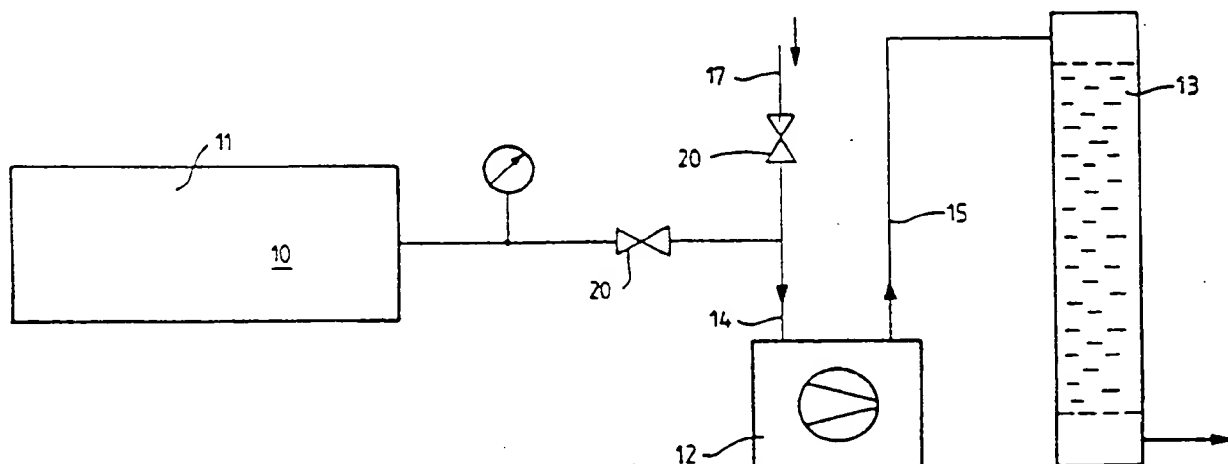
(22) Anmeldetag: 12.11.90

(30) Priorität: 07.12.89 DE 3940493

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
12.06.91 Patentblatt 91/24(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE(71) Anmelder: **MAN TECHNOLOGIE  
AKTIENGESELLSCHAFT**  
Dachauer Strasse 667 Postfach 50 04 26  
W-8000 München 50(DE)(72) Erfinder: **Eberhard, Jacob, Dr. Dipl.-Chemiker**  
Riedwinkel 2  
W-8132 Tutzing(DE)

(94) Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von Fluor und anorganischen Fluoriden aus Gasen.

(57) Verfahren zur Entfernung von Fluor und/oder anorganischer Fluoriden in der Gasphase an Absorbens/Katalysator-Massen auf Basis von Verbindungen im System Titandioxid-Metatitansäure durch Absorbieren bei Temperaturen von vorzugsweise unter 250 °C und katalytischer Hydrolyse bei Temperaturen von vorzugsweise 250 - 600 °C unter Freisetzung von Fluorwasserstoff.



EP 0 431 351 A1

# VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ENTFERNUNG VON FLUOR UND ANORGANISCHEN FLUORIDEN AUS GASEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Entfernung und Vernichtung von Fluor und/oder anorganischen Fluorverbindungen aus Gasen bzw. Abgasen, die Fluor und/oder Fluorverbindungen enthalten.

Fluor ( $F_2$ ) und Fluorverbindungen (AF), die in den Abgasen von Einrichtungen vorkommen, die zur Fluorierung von Kunststoffoberflächen (Folien, Kraftstoffbehälter), Materialanalyse nach dem Fluorverbrennungsverfahren, Halbleiterherstellung, CVD-Abscheidung, Behandlung von Kernbrennstoffen oder chemischer Synthese in Labor und Betrieb verwendet werden, sind bekanntlich hochgiftig und dürfen nur im Spurenbereich emittiert werden. Ihre Beseitigung erfordert daher sehr effektive Methoden, die auch bei geringen Konzentrationen an  $F_2$  und AF hohe Umsätze gewährleisten.

Die Beseitigung des  $F_2$  und des AF sollte vorzugsweise derart erfolgen, daß ein Recycling des Wertstoffs Fluor ermöglicht wird und der apparative Aufwand gering ist.

In Ullmann's Encyclopedia of Industr. Chem. Vol. A 11 (1988) 303 sind Methoden zur Vernichtung von  $F_2$  angegeben. Natronkalk-Festbettabsorber (Navratil, USAEC-Report RFP 1200, 1968) neigen zur Verstopfung. Eine Wäsche mit Kalilauge (5%) oder die Reaktion mit Kohle führen zu anderen toxischen Gasen (Netzer, GAT-T-1922), Goodyear Atomic Corp., 1972). Die Umsetzung des  $F_2$  mit aktiven Aluminiumoxid im Festbett (siehe Netzer) ist die gegenwärtig am häufigsten angewandte Methode. Die in Holmes et al., I & EG Process Design and Dev. & (1967) 408 beschriebene Fließbettenmethode hat sich wegen des erhöhten apparativen Aufwands nicht durchgesetzt. Die  $Al_2O_3$ -Methode besitzt folgende Nachteile: a) Verstopfen des Reaktionsbettes bei Festbettreaktoren und b) bei verdünntem Fluor werden Reaktortemperaturen oberhalb von 300 °C für vollständige Umsetzungen benötigt.

Injizieren von Fluor in die Flamme eines Propan/Butan-Brenners führt zu  $CF_4$  und höheren Fluoroalkenen, die als Treibhauseffektgase schädlich sind. Sämtliche bekannten Methoden sind ungeeignet für das Recycling des Wertstoffs Fluor.

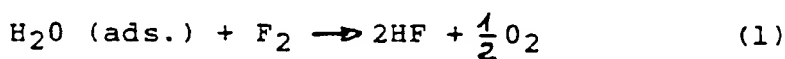
Spezielle Methoden zur Beseitigung anorganischer Fluoride in der Gasphase sind kaum bekannt, (Ullmann, I. c., 307ff), mit Ausnahme der Sorption von HF und anderen Lewis-sauren Fluoriden an Natriumfluorid (Ullmann, I. c., S. 303).  $NF_3$  wird durch Umsetzung mit Metallen (W, Mo) zersetzt. Hierbei entstehen toxische Hexafluoride, die durch eine Ammoniumcarbonatwäsche entfernt werden (JP 62, 225, 228, 3. Oktober 1987).

Da sämtliche bisher bekannten Verfahren zur Vernichtung von  $F_2$  und AF mit Ausnahme der NaF-Methode für AF Nachteile aufweisen, die ihre Anwendbarkeit beschränken, lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, durch das die Nachteile der bekannten Verfahren eliminiert werden, d. h. die Vernichtung des  $F_2$  und der AF ohne die Bildung von Sekundärschadstoffen möglich ist.

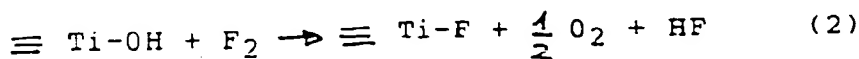
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Es wurde gefunden, daß durch Verwendung von großoberflächigem (aktiven) Titandioxid ( $TiO_2$ ) als Absorbens und Katalysator für die Hydrolyse von  $F_2$  und AF nicht nur die Bildung von Sekundärschadstoffen verhindert, sondern auch die Verstopfungsgefahr gehemmt und ein Prozeß bei niedrigeren Temperaturen ermöglicht wird. Bevorzugt werden hierbei Verbindungen im System Titandioxid-Metatitansäure eingesetzt. Außerdem ist die Regeneration des Fluoranteils möglich.

Bereits bei Raumtemperatur lassen sich Gasgemische, die 0,001 - 100% Fluor enthalten, vollständig an aktivem  $TiO_2$  bei Kontaktzeiten größer 0,1 sec. absorbieren. Die chemischen Vorgänge werden hierbei in erster Linie vor der  $F_2$ -Konzentration bestimmt. Bei sehr kleinen Konzentrationen (0,001 - 1%  $F_2$ ) ist die durch die Reaktion des  $F_2$  mit dem  $TiO_2$  bedingte Temperaturerhöhung gering.  $F_2$  reagiert mit dem am  $TiO_2$  sorbierten Wasser.

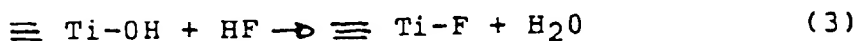


und mit den am Titan gebundenen Hydroxidgruppen



5

Das bei (1) und (2) gebildete HF reagiert mit weiteren Hydroxidgruppen

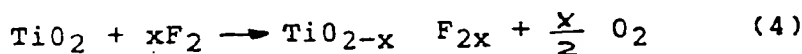


10

unter Bildung von Wasser.

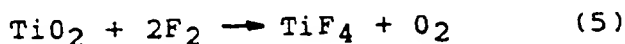
Für die Absorption von Fluor unter den genannten Bedingungen eignet sich besonders ein aktives  
15 Titandioxid, welches viele Hydroxidgruppen enthält (Metatitanssäure) mit einer BET-Oberfläche von 30 -  
350 m<sup>2</sup>/g. Die Sorptionskapazität für Fluor beträgt 80 - 120 g Fluor pro kg TiO<sub>2</sub>. Die Restfluorkonzentration  
liegt unter 1ppm.

Bei F<sub>2</sub>-Konzentrationen zwischen 1- 100% bildet sich an der Eintrittsseite des Reaktors eine Reaktions-  
front aus, die durch Temperaturerhöhung auf 100 bis 500 °C gekennzeichnet ist. Unter diesen Bedingungen  
20 erfolgt auch direkte Reaktion mit TiO<sub>2</sub> mit BET-Oberflächen, die kleiner als 30m<sup>2</sup>/g sind. Die Hauptreaktion  
ist mit



25

die Bildung von nichtstöchiometrisch zusammengesetzten Titanoxidfluorid und Sauerstoff. Die Sorptionska-  
pazität für Fluor beträgt unter diesen Bedingungen 60 - 600 g Fluor pro kg TiO<sub>2</sub>. Die Restfluorkonzentration  
30 liegt unter 1ppm. Ein Verstopfen des Festbettreaktors wird nicht beobachtet. Dies ist auf die intermediäre  
Bildung von flüchtigem Titanetrafluorid in der Reaktionszone zurückzuführen,



35

welches von weiterem TiO<sub>2</sub> unter Bildung nichtstöchiometrischer Titanoxidfluoride abgebunden wird.

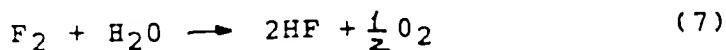
Von besonderer Bedeutung ist die Verwendung des TiO<sub>2</sub> als Absorptionsmittel für Fluor durch seine  
40 Regenerierbarkeit beim Erhitzen mit Wasserdampf oder feuchter Luft.



45

Die notwendigen Temperaturen zur vollständigen HF-Entfernung liegen zwischen 500 und 600 °C, eine  
teilweise HF-Entfernung ist zwischen 250 - 500 °C zu erzielen.

Eine kontinuierliche Entfernung von Fluor aus Gasmischungen gelingt durch katalytische Hydrolyse des  
50 Fluors bei 250 - 600 °C an Titandioxid als Katalysator nach



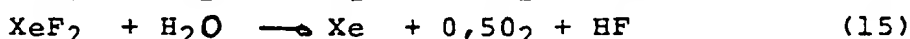
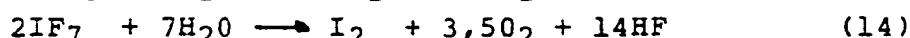
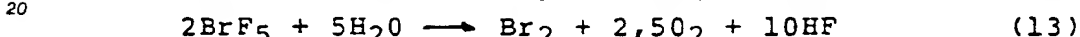
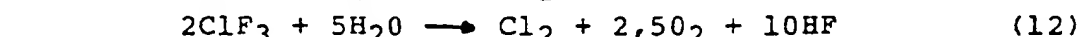
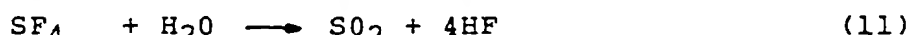
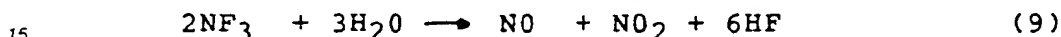
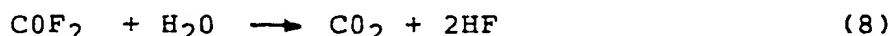
55

Das entstehende HF kann im Gegensatz zu Fluor durch eine einfache Wasserwäsche und/oder durch  
Kondensation bei Temperaturen unterhalb von 20 °C quantitativ aus dem Gasstrom entfernt werden. Für die

Vernichtung der AF ist Titandioxid ebenfalls sehr aktiv:

HF wird bei Temperaturen unter 200 °C nach Reaktion (3) und in Umkehrung der Hochtemperaturreaktion (6) unter Freisetzung von Wasser absorbiert.

Flüchtige und leicht hydrolysierbare AF werden bei Temperaturen unter 250 °C an Titandioxid bis auf geringste Restgehalte von <0,1 mg/Nm<sup>3</sup> bei Kontaktzeiten von > 0,1 sec. chemisorbiert. Eine Regeneration der Absorbens/Katalysator-Masse gelingt durch Erhöhung der Temperatur auf 250 - 600 °C durch Zurverfügungstellung von Wasser durch Hydrolyse der chemisorbierten Verbindungen. Die AKM wird dabei von ihrem Fluorgehalt durch Freisetzung als HF befreit. Enthalten die AF nur die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod und/oder Xenon, ist eine vollständige Regeneration der Absorbens/Katalysator-Masse nach folgenden beispielhaften Reaktionsgleichungen möglich



Enthalten die AF Elemente, die nichtflüchtige Oxide bilden, ist nur eine Teilregeneration der Absorbens/Katalysator-Masse unter Freisetzung von HF möglich, z. B.



Das nichtflüchtige Oxid - hier WO<sub>3</sub> - verbleibt in der Absorbens/Katalysator-Masse.

Die Entfernung von anorganischen Fluoriden, welche die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod und/oder Xenon enthalten wird, in der Gasphase durchgeführt, indem man ein Gasgemisch, welches die genannten Verbindungen enthält, auf n mol Gesamtfluorgehalt mindestens n/2 mol Wasserdampf zur Verfügung stellt und mit einer Absorbens/Katalysator-Masse kontaktiert, die Titandioxid als Hauptbestandteil (>70%) enthält, und bei Temperaturen von 150 - 600 °C mit Kontaktzeiten von 0,05 - 150 sec. arbeitet. Die chemischen Reaktionen entsprechen den Reaktionen (8) - (15).

In der Zeichnung ist eine Versuchsanordnung zum unten angegebenen Beispiel 8 gezeigt.

Die Vorrichtung zum Entfernen von F<sub>2</sub> und AF aus Gasgemischen besteht aus einem das zu reinigende Gasgemisch 10 enthaltenden Behälter 11, der mit der Saugseite 14 einer -Vakuumpumpe 12 verbunden ist. Mit der Vakuumpumpe 12 wird das Gasgemisch 10 in ein zylindrisches Absorber-Katalysatorbett 13, das vorwiegend aus TiO<sub>2</sub> besteht, gepumpt. Hier reagieren die anorganischen Fluoride und das Fluor aus dem Gasgemisch 10 entsprechend den nachstehenden Beispielen. Am Ausgang 18 des Bettes 13 strömt schließlich das von diesen Komponenten gereinigte Gasgemisch 16 aus.

Über Ventile 20 ist die Vakuumpumpe 12 an eine Spülgasleitung 17 zur Reinigung der Pumpe anschließbar. Das Spülgas, vorzugsweise ein Inertgas, wird ebenfalls durch das Absorbens/Katalysator-Bett 13 geführt, um etwaige Rückstände von F<sub>2</sub> oder AF aus dem Leitungssystem, die vom Inertgas mitgeführt werden, zu beseitigen.

#### Beispiel 1

TiO<sub>2</sub> der ungefähren Zusammensetzung TiO<sub>2</sub> · 0,2 H<sub>2</sub>O in Pelletform (1 - 3 mm Durchmesser) und einer BET-Oberfläche (spezifische Oberfläche, gemessen nach dem Verfahren von Brunauer, Emmet, Teller) von 250 m<sup>2</sup>/g wird bei RT in einem Festbett (Durchmesser 80 mm x 380 mm Höhe) von einem Abgas durchströmt, welches 1 Vol.% Fluor, Rest, Stickstoff, enthält. Die Kontaktzeit beträgt 10 sec. Nach

dem Absorbens/Katalysator wird eine Restfluorkonzentration mit Drägerröhrchen von  $< 1$  Vol.-ppm und mit dem Massenspektrometer von  $< 0,1$  Vol.-ppm gemessen. Das Abgas war geruchlos. Gleiche Ergebnisse wurden mit einem Abgas erhalten, welches 0,1 Vol.% Fluor enthält. Nach Absorption von ca. 2 mol Fluor war der Absorber gesättigt. Die Fluorkonzentration steigt danach schnell auf Werte über 1ppm.

5

#### Beispiel 2

$\text{TiO}_2$  in Pelletform (2 - 4 mm d) und einer BET-Oberfläche von  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  wird bei RT in einem zylindrischen Festbett (Durchmesser 80 x 380 mm) von einem Abgas durchströmt, welches 1 Vol.% Fluor, Rest Stickstoff, enthält. Die Kontaktzeit beträgt 10 sec.

10

Nach dem Absorber wird eine Restfluor-Konzentration mit Drägerröhrchen  $< 1$ ppm gemessen. Nach Absorption von 34 g Fluor ist der Absorber gesättigt. Durch zweiständiges Heizen auf  $450^\circ\text{C}$  und Durchleiten von feuchter Luft wird der Absorber unter Abgabe von HF regeneriert.

#### Beispiel 3

$\text{TiO}_2$  in Pelletform (2 - 4 mm d) mit einer BET-Oberfläche von  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  wird in einem zylindrischen Festbett (Durchmesser 90 x 280 mm) von einem Abgas durchströmt, welches 0,1 Vol.% Fluor, 1 Vol.% Wasserdampf, Rest Luft enthält. Die Kontaktzeit beträgt 2 sec. Bei einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  erfolgt eine katalytische Hydrolyse des Fluors zu HF und  $\text{O}_2$ . Der Restfluorgehalt im Abgas wurde durch MS-Analyse zu  $< 0,1$ ppm bestimmt.

20

#### Beispiel 4

$\text{TiO}_2$  der ungefähren Zusammensetzung  $\text{TiO}_2 \cdot 0,2 \text{ H}_2\text{O}$  in Pelletform (1- 3 mm Durchmesser) und einer BET-Oberfläche von  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  wird bei RT in einem Festbett (Durchmesser 80 x 380 mm) von einem Abgas durchströmt, welches jeweils 0,1 Vol% der folgenden Fluoride in Stickstoff, Sauerstoff, Argon und/ oder Fluor enthält: HF,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{COF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{OF}$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{POF}_3$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SOF}_4$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{ClOF}_3$ ,  $\text{ClO}_2\text{F}$ ,  $\text{GeF}_4$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{BrF}$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{KrF}_2$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{TeF}_6$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{VF}_5$ ,  $\text{VOF}_3$ ,  $\text{CrF}_5$ ,  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CrOF}_4$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{ReF}_6$ ,  $\text{ReF}_7$ ,  $\text{UF}_6$ .

30

Die Kontaktzeit beträgt 5 sec. Nach dem Absorber ist durch FTIR-Gasanalyse mit einer 2m-Langwegküvette keines dieser Fluoride mehr nachweisbar.

#### Beispiel 5

35

$\text{TiO}_2$  in Pelletform (2 - 4 mm Durchmesser) und einer BET-Oberfläche von  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  wird bei RT in einem zylindrischen Festbett (Durchmesser 80 x 380 mm) von einem Abgas durchströmt, welches 1 Vol.% der folgenden Fluoride in Stickstoff, Sauerstoff und/oder Argon enthält: HF,  $\text{COF}_2$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ClOF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{ClO}_2\text{F}$ ,  $\text{BrF}$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{KrF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeOF}_4$ .

40

Die Kontaktzeit beträgt 10 sec. Nach dem Absorber ist durch FTIR-Gasanalyse mit einer 2m-Langwegküvette keines dieser Fluoride mehr nachweisbar. Durch zweistündiges Heizen auf  $450^\circ\text{C}$  und Durchleiten von feuchter Luft wird der Absorbens/ Katalysator unter Abgabe von HF und anderen Stoffen regeneriert.

#### Beispiel 6

45

$\text{TiO}_2$  in Pelletform (2 - 4 mm Durchmesser) und einer BET-Oberfläche von  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  wird bei Temperaturen zwischen  $100 - 250^\circ\text{C}$  in einem zylindrischen Festbett (Durchmesser 80 x 380 mm) von einem Abgas durchströmt, welches 1 Vol.% der folgenden Fluoride in Stickstoff, Sauerstoff und/oder Argon enthält:  $\text{NF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{OF}$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{ClO}_3\text{F}$ ,  $\text{NOF}_3$ ,  $\text{IOF}_5$ . Die Kontaktzeit beträgt 5 sec. Nach dem Absorbens/Katalysator ist durch FTIR-Gasanalyse mit einer 2m-Langwegküvette keines dieser Fluoride mehr nachweisbar. Durch zweistündiges Heizen auf  $450^\circ\text{C}$  und Durchleiten von feuchter Luft wird Absorber unter Abgabe von HF regeneriert.

50

#### Beispiel 7

55

$\text{TiO}_2$  in Pelletform (2 - 4 mm Durchmesser) mit einer BET-Oberfläche von  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  wird in einem zylindrischen Festbett (Durchmesser 90 x 280 mm) von einem Abgas durchströmt, welches 0,1% der

folgenden Fluoride  $\text{NF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{OF}$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{ClO}_3\text{F}$ ,  $\text{NOF}_3$ ,  $\text{IOF}_5$  sowie 1% Wasserdampf, Rest Stickstoff, Sauerstoff und/oder Argon enthält. Die Kontaktzeit beträgt 2 sec. Bei einer Temperatur zwischen 250 und 600 °C, vorzugsweise bei 450 °C, erfolgt katalytische Hydrolyse der Fluoride zu gasförmigen Oxiden des Kohlenstoffs, Schwefels und Stickstoffs, elementaren Halogenen und zu HF. Die Fluoride sind durch FTIR-Gasanalyse nicht mehr nachweisbar.

#### Beispiel 8

Die Beseitigung eines Abgases 10 einer Batch-Fluorierung von Kunststoffen mit einer Mischung von 5% Fluor in Stickstoff in einem 200 l-Behälter 11, welches 0,6% Fluor, 1,8% HF und 0,1%  $\text{COF}_2$  enthält, erfolgt durch Evakuieren des Fluorierungsbehälters 11 mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe 12 in fluorfester Ausführung (Perfluorpolyalkylether-öl) mit 16  $\text{Nm}^3/\text{h}$ -Saugleistung. Der Behälter 11 wird in 5 Minuten von 1000 auf  $10^{-2}$  mbar evakuiert. Das durch die Drehschieberpumpe 12 verdichtete Abgas 10 wird durch ein zylindrisches Absorberbett 13 von 400 mm Höhe gefüllt mit 25 l  $\text{TiO}_2 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$  in Pelletform (1-3 mm Durchmesser, BET-Oberfläche von 250  $\text{m}^2/\text{g}$ ) bei RT hindurchgepumpt. Das Abgas 16 nach dem Absorber 13 enthält nach MS-Analyse  $<0,1\text{ppm F}_2$ ,  $<1\text{ppm HF}$  und  $<0,1\text{ppm COF}_2$ .

#### Vergleichsbeispiel zu Beispiel 8

Füllt man den in Beispiel 8 beschriebenen Absorber 13 mit aktiver Tonerde ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 200  $\text{m}^2/\text{g}$  BET-Oberfläche), so erhält man unter den Bedingungen des Beispiels 8 ein Abgas, welches noch 0,5% Fluor, 0,1% HF und 0,05%  $\text{COF}_2$  enthält.

#### Beispiel 9

In diesem Beispiel wird die Beseitigung eines Abgases eines Elementaranalysators, der nach dem Prinzip der Fluorverbrennung arbeitet, beschrieben. Pro Analyse entsteht ein Abgas, welches außer unumgesetzten Fluor (2 - 10 mmol) noch folgende Fluoride mit Maximalkonzentrationen von 2 mmol enthalten kann: HF,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{OF}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{VF}_5$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{GeF}_4$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{TeF}_6$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{ReF}_7$ ,  $\text{OsF}_6$ ,  $\text{IrF}_6$  und  $\text{UF}_6$ . Dieses Gasgemisch wird mit einer zweistufigen, fluorfesten Drehschieberpumpe (4  $\text{Nm}^3/\text{h}$ -Saugleistung) verdichtet und durch einen zylindrischen Absorber (Durchmesser 80 mm) von 3 l Volumen geleitet, der 3 kg  $\text{TiO}_2$  in Pelletform (1-3 mm Durchmesser, BET-Oberfläche von 250  $\text{m}^2/\text{g}$ ) enthält.

Am Ausgang des Absorbers sind sowohl Fluor, als auch die genannten Fluoride durch MS-Analyse im Bereich oberhalb von 0,1ppm nicht mehr nachweisbar. Der Absorber besitzt eine Kapazität, die die Durchführung von mindestens 3000 Analysen bzw. Pumpzyklen erlaubt.

#### Beispiel 10

Vor dem Ausbau, Ölwechsel oder längerem Abstellen der Vakuumpumpen in Beispiel 8 und Beispiel 9 werden die Pumpen mit Inertgas (Stickstoff, Argon) gespült und das Spülgas, welches Fluor und/oder anorganische Fluoride enthält, durch die  $\text{TiO}_2$ -Absorber gepumpt. Bei diesem Spülvorgang konnte durch MS-Analyse gezeigt werden, daß die Gesamt-Fluorkonzentration im Abgas unter 1  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  gesenkt wurde.

#### Vergleichsbeispiel zu Beispiel 10

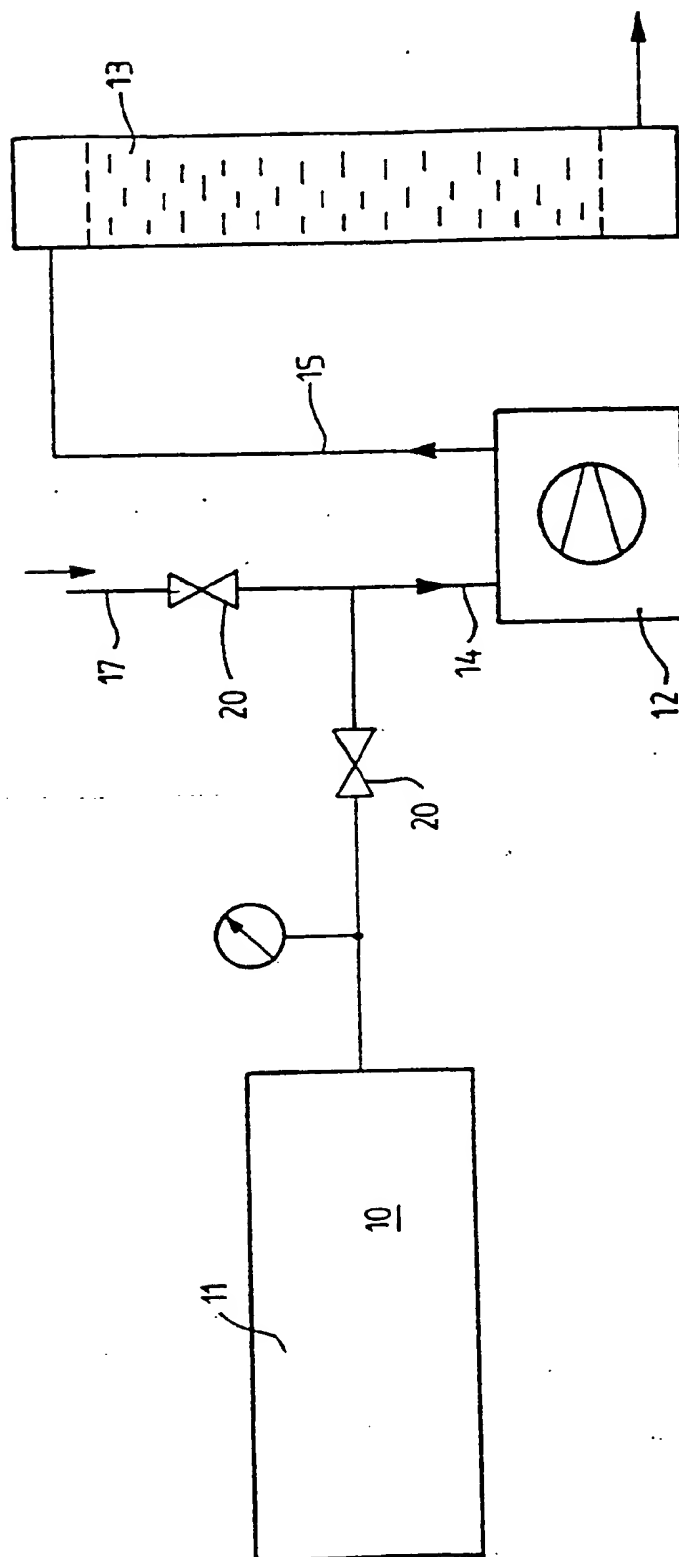
Wird der Absorber, der nach dem Auspuffstutzen der Vakuumpumpen angeordnet ist, mit aktiver Tonerde gefüllt, erfolgt bei Raumtemperatur nur eine sehr geringe Reinigung der stark verdünnten, fluor- und/oder fluoridhaltigen Spülgase. Durch MS-Analyse wurden Gesamt-Fluorkonzentration über 100  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  nach Absorber gefunden.

#### Beispiel 11

Eine Ampulle, die 180 mg Fluor enthält, wird zusammen mit 5 g  $\text{TiO}_2$ -Pellets (0,2 - 2 mm Durchmesser, BET-Oberfläche 250  $\text{m}^2/\text{g}$ ) in Polyethylen-Doppelbeutel eingeschweißt. Beim Platzen der Ampulle wird das austretende Fluor von der  $\text{TiO}_2$ -Absorbermasse abgebunden. Fünf Minuten nach dem Fluoraustritt wird der Beutel geöffnet. Mit Dräggerröhrchen wurde eine Restfluorkonzentration von  $<1$  Vol.-ppm gemessen. Ein Geruch nach Fluor war nicht wahrnehmbar.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Fluor und/oder anorganischen Fluoriden aus Gasen, dadurch gekennzeichnet,  
5 daß man das zu reinigende Gasgemisch, welches Fluor und/oder anorganische Fluoride enthält, mit einer Absorbens- und/oder Katalysator-Masse (AKM) kontaktiert, die Titandioxid als Hauptbestandteil enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Gasgemisch bei Tempera-  
10 turen von  $-200^{\circ}\text{C}$  bis  $250^{\circ}\text{C}$  und Partialdrücken des Fluors bzw. der anorganischen Fluoride zwischen  $10^{-5}$  mbar bis 1 bar und einer Kontaktzeit von mindestens 0,1 sec. durch die AKM geleitet wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Regenerierung der beladenen AKM diese mit Wasserdampf oder wasserdampfhaltigen Gasen bei 250 bis  $600^{\circ}\text{C}$ , vorzugs-  
15 weise bei  $450^{\circ}\text{C}$ , behandelt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die AKM intermittierend durch Erhöhung der Temperatur auf 250 bis  $600^{\circ}\text{C}$  und durch Zurverfügungstellung von Wasser in Form von Dampf und/oder feuchter Luft regeneriert wird.  
20
5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem zu reinigenden Gasgemisch das Fluor und/oder die Fluoride der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod und/oder Xenon enthält, auf n mol Gesamtfluorgehalt mindestens n/2 mol Wasserdampf zur Verfügung gestellt wird und daß Temperaturen von 100 -  $600^{\circ}\text{C}$  und Kontaktzeiten von 0,05  
25 - 100 sec. verwendet werden.
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, enthaltend eine Absorbens/Katalysator-Masse, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorbens/ Katalysator-Masse (13) Titandioxid als Hauptbestandteil enthält.  
30
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die AKM (13) zu mindestens 70% aus Titandioxid besteht.
8. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die BET-Oberfläche der AKM 10 -  
35 350  $\text{m}^2/\text{g}$  beträgt.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung des AKM als Absorbens, die BET-Oberfläche mindestens 20  $\text{m}^2/\text{g}$  beträgt.
- 40 10. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung des AKM als Katalysator die BET-Oberfläche unter 70  $\text{m}^2/\text{g}$  beträgt.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorber/Katalysatorbett (13) aus pelettfförmiger Absorbens/Katalysator-Masse gebildet wird.  
45
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der AKM (13) eine korrosionsfeste Vakuumpumpe (12) zugeordnet ist, deren Saugseite (14) wahlweise mit einem das zu reinigende Gasgemisch (10) enthaltenden Behälter (11) und einem Spulgasreservoir (17) anschließbar ist und deren Druckseite (15) an das Absorber/Katalysatorbett (13) angeschlossen ist.  
50
13. Absorber/Katalysator-Masse, gekennzeichnet durch Verwendung einer überwiegend aus Titandioxid bestehenden AKM als Schutzstoff für Lagerung und Transport von Fluor und anorganischen Fluoriden zur Vermeidung des Austritts dieser toxischen Stoffe bei einem Leck der Behälter.  
55







Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 1577

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 204 390 (ALCAN INT. LTD) * Zusammenfassung; Ansprüche 1,2 * ---	1-5	B 01 D 53/34 B 01 D 53/36 B 01 D 53/02
A	US-A-3 900 298 (L.A. St. GYR) * Ansprüche 1,2 * ---	1-5	
A	DE-A-3 432 033 (FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT) * Ansprüche 1-10 * -----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B 01 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-02-1991	Prüfer KANOLDT W.W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EP FORM 150101 (2/1990)

